

[Tetrahedron Lett. 22, 3629 (1981)]

**Syntheses and Thermal Reactions of 2-Alkyl (or Aryl)-1-benzoyl
-3,4-dihydro-2-thianaphthalenes**

MIKIO HORI, TADASHI KATAOKA, HIROSHI SHIMIZU, AKIHIKO TOMOTO

**2-Alkyl (or Aryl)-1-benzoyl-3,4-dihydro-2-thianaphthalenes の合
成と熱反応**

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 戸本昭彦

1-Benzoyl-2-thiochroman (1) は phenacyl phenethyl sulfoxide を無水トリフルオロ酢酸中反応させることにより高収率で合成できた。本閉環方法は含硫黄複素環化合物の合成法として有用である, 1 はアルキル化またはアール化してスルホニウム塩に誘導した。スルホニウム塩をトリエチルアミンで処理して, 2-alkyl (or aryl)-1-benzoyl-3,4-dihydrothianaphthalenes (2) を合成した。イリド 2 をトルエン (またはキシレン) 中加熱すると, メチル基, フェニル基がカルボニル酸素原子上に [1, 4] 転位した生成物を与え, 他のアルキル基では脱アルキル化反応が起った。この転位反応は benzoyl 基で安定化された硫黄イリドにおける, S→O [1, 4] 転位の最初の例である。この転位反応は交差実験よりメチル基の転位は分子間で, フェニル基の転位は分子内で進行することが判明した。

2 を EtOH 中加熱すると, プロトン化, 脱ベンゾイル化を経て開環した alkyl o-vinylbenzyl sulfide が生成した。t-BuOH 中の反応では, 系内の水と反応して o-(methylthioethyl)benzyl benzoate を生成した。

[J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 364]

**A Novel 1,4-Cycloaddition Reaction of a Stable 2-Thianaphthalene
Derivative: Formation and X-Ray Crystal Structure of 3-Benzoyl-1a,
2-dimethoxycarbonyl-1-methylthio-1a,7b-dihydrocyclopropa [a]-
naphthalene**

MIKIO HORI, TADASHI KATAKA, HIROSHI SHIMIZU, SACHIO OHNO,

KEN'ICHI NARITA, HIROZO KOYAMA*

**安定な 2-Thianaphthalene 誘導体の新規な 1,4-環化付加反応: 3-Benzoyl-1a,
2-dimethoxycarbonyl-1-methylthio-1a, 7b-dihydrocyclopropa [a]-
naphthalene の生成と X-線結晶構造**

堀 幹夫, 片岡 貞, 清水 洋, 大野左千雄, 成田研一, 小山裕三*

1-Benzoyl-2-methyl-2-thianaphthalene (1) と dimethyl acetylenedicarboxylate (DMAD) をベンゼン中 60~70° 4 hr 反応させると, 3-benzoyl-1a,2-dimethoxycarbonyl-1-methylthio-1a,7 b-dihydrocyclopropa[a]-naphthalene (2) を収率64%で得た。2 は m-chloroperbenzoic acid で酸化すると, スルホン体 (3) を生成した。2 の構造はX線回析により決定した。2 の生成機構として, DMAD が 1 に1,4-環化付加して生成した thiochroman ylide 中間体の maleate moiety への分子内 Michael 型付加によって生成する機構を示した。

* 塩野義製薬研究所